# Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) EP 1 258 239 A1

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

20.11.2002 Patentblatt 2002/47

(51) Int Cl.7: **A61K 7/20**, A61K 7/16

(21) Anmeldenummer: 01112127.4

(22) Anmeldetag: 17.05.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- (71) Anmelder: Kettenbach GmbH & Co. KG 35713 Eschenburg (DE)
- (72) Erfinder:
  - Bublewitz, Alexander, Dr. 35745 Herborn (DE)

- Reber, Jens-Peter, Dr. 35745 Herborn (DE)
- Suchan, Matthias, Dr.
   57627 Hachenburg (DE)

(74) Vertreter:

Meyers, Hans-Wilhelm, Dr.Dipl.-Chem. et al Patentanwälte von Krelsler-Selting-Werner Postfach 10 22 41 50462 Köln (DE)

- (54) Chemisch aushärtendes Dental-Bleachingmaterial
- (57) Die Erfindung betrifft ein Dental-Bleachingmaterial, enthaltend mindestens eine Bleichsubstanz und mindestens ein Trägermaterial, das in der Lage ist, sich durch chemische Reaktion zu verfestigen, sowie Verfahren zum Bleichen von vitalen oder nicht vitalen Zähnen.

EP 1 258 239 A1

#### Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Dental-Bleachingmaterial, enthaltend mindestens eine Bleichsubstanz und mindestens ein Trägermaterial, das in der Lage ist, sich durch chemische Reaktion zu verfestigen, sowie Verfahren zum Bleichen von vitalen oder nicht vitalen Zähnen, Behandlung von Zahnplaque, Gingivitis und anderen oralen und periodentalen Krankheiten, die auf chemisch oxidierend wirkende Substanzen ansprechen.

[0002] In den letzten Jahren haben Verfahren zum Bleichen von Zähnen eine weite Verbreitung gefunden. Es handelt sich dabei um zahnmedizinische und kosmetische Verfahren, bei denen die Zähne durch das Einwirken geeigneter chemischer Verbindungen aufgehellt werden.

[0003] Es werden Ein- und Zweikomponentensysteme verwendet. Bei den Einkomponentensystemen ist eine Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung wie Carbamidperoxid in eine wasserfreie Matrix eingebettet. Diese besteht aus im Bereich der Galenik gängigen Substanzen wie Polyethylenglykolen (PEG). Die bekannten Bleachingmaterialien werden meistens als Gele bereitgestellt. Nach Applikation des Gels im Mundbereich bewirkt das Wasser in der Mundschleimhaut und im Speichel den Zerfall des Wasserstoffperoxid-haltigen Komplexes und führt zur langsamen Freisetzung von Wasserstoffperoxid, das als Bleichmittel wirkt.

[0004] Bei Zweikomponentensystemen (US 5928,628; US 6106,812; US 6110,446, PCT/US 99/22875) enthält eine Komponente Wasserstoffperoxid, das geliert in einer Matrix wie PEG vorliegt. Die zweite Komponente enthält hochdisperse Kieselsäure und Erdalkalicarbonate. Vor der Applikation werden die beiden Komponenten durchmischt, wobei unter anderem durch die Gegenwart von zweiwertigen Ionen wie Ca<sup>2+</sup> die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aggressive Radikale, die eine starke Bleichwirkung haben, gefördert wird.

[0005] In PCT/US99/06146 wird eine dentale Bleichzusammensetzung beschrieben, die imstande ist, durch eine Temperaturerhöhung einen Viskositätsanstieg hervorzurufen, um ein Herauswaschen des Bleichgels während der Tragedauer im Patientenmund zu verhindern. Hierbei handelt es sich aber nicht um eine irreversible chemische Aushärtung.

[0006] Die gängigen Verfahren können vom Zahnarzt durchgeführt werden. Am häufigsten sind jedoch sogenannte "Homebleaching-Verfahren", die der Patient zu Hause durchführen kann und die unter der Kontrolle des Zahnarztes stehen. Zunächst wird dabei vom Zahnarzt mit Hilfe eines Zahntechnikers eine Schiene angefertigt. Dazu wird eine Abformung des Ober- und Unterkiefers erstellt. Die ausgehärtete Abformung wird dem Patientenmund entnommen und zur Erstellung eines Positivabdruckes mit Gips ausgegossen. Auf den fertigen Gipsabdruck wird meistens im Bereich der aufzuhellenden Zahnflächen ein Platzhaltermaterial aufgebracht. Anschließend wird im Tiefziehverfahren aus Kunststoffplatten eine Schiene hergestellt und angepasst. Das Platzhaltermaterial wird aus der fertigen Schiene entfernt, und die entstandenen Hohlräume dienen als Reservoir für ein später eingebrachtes Bleachingmaterial. Der Patient kann nun die Schiene mit nach Hause nehmen, selbstständig mit Bleachinggel befüllen und durch Einführen in den Mund für einen bestimmten Zeitraum selbstständig eine Bleichbehandlung durchführen.

[0007] Mit einem solchen Homebleachingverfahren muss der Patient den Zahnarzt zweimal aufsuchen, nämlich zur Abdrucknahme und zum Empfang der Schiene. Anschließend kann er die Applikation des Bleichmittels wiederholt selbstständig zu Hause durchführen.

[0008] Andererseits ist es für den Anwender noch relativ aufwendig, dass er mit der Applikation des Bleichmittels erst beginnen kann, nachdem der Zahnarzt eine Abform erstellt hat, der Zahntechniker diese über einen Gipsabdruck zu einer Schiene verarbeitet hat und der Anwender die Schiene in Empfang genommen hat. Der Anwender muss außerdem nach jeder Anwendung das klebrige Gel von der Zahnoberfläche entfernen und die Schiene säubern. Da das Gel auch in die Zahnzwischenräume eindringt, ist der Reinigungsaufwand entsprechend groß, und es ist nicht sicher gewährleistet, dass das Bleachinggel vollständig entfernt wird. Ein weiterer praktischer Nachteil ist, dass der Anwender erfahrungsgemäß dazu neigt, beim Eintragen des Gels in die Schiene zuviel Gel zu verwenden, so dass dieses beim Einbringen der Zähne in die Schiene überquillt. Die aggressive Bleichsubstanz kommt so in Kontakt mit dem Zahnfleisch, verteilt sich im Mundinnenraum und kann verschluckt werden. Durch das Einwirken auf beispielsweise freigelegte Zahnhälse ergibt sich auch die unerwünschte Nebenwirkung, dass die Sensibilität der Zähne ansteigt. Dieses Phänomen tritt häufig für einige Tage auf und ist zwar reversibel, beeinträchtigt aber trotzdem empfindlich das Wohlbefinden des Anwenders. Selbst wenn der Patient nicht zuviel Gel in die Schiene einfüllt, ermöglicht die Verwendung der beschriebenen Schiene keine Anwendung, bei der gezielt die Zähne, nicht aber das angrenzende Zahnfleisch mit dem Bleichmittel in Berührung kommt. Daher können bei dem beschriebenen Homebleachingverfahren aus Sicherheitsgründen nur relativ schwache Bleichmittel verwendet werden, was den Nachteil mit sich bringt, das der Anwender das Bleichmaterial öfter applizieren muss.

[0009] Ein weiterer Nachteil der bekannten Bleachingmaterialien ist, dass die Substanzen mit Bleichwirkung wie Carbamidperoxid relativ instabil sind, da sie durch Kontakt mit Wasser, z.B. mit Luftfeuchtigkeit, inaktiviert werden. [0010] Sie müssen daher in wasserfreier Form bereitgestellt werden, und sind nach Öffnen einer luftdichten Verpakkung nur für eine begrenzte Zeit haltbar.

[0011] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe ist es, Bleichmittel und Verfahren zu deren Applikation bereit-

zustellen, die die beschriebenen Nachteile vermeiden.

20

25

[0012] Insbesondere wäre es wünschenswert, Materialien und Verfahren bereitzustellen, die der Anwender auf einfache Art, mit hoher Spezifität für die zu bleichenden Zahnpartien und mit hoher Wirksamkeit in schonender Weise zu Hause applizieren kann. Dabei soll der Anwender möglichst wenig Zeit beim Zahnarzt aufwenden, bevor er die erste Behandlung vornehmen kann.

[0013] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein Dental-Bleachingmaterial, das mindestens eine Bleichsubstanz und mindestens ein Trägermaterial enthält, wobei das Trägermaterial durch chemische Reaktion verfestigbar ist.

[0014] Das Bleachingmaterial der Erfindung enthält als Bleichsubstanz vorzugsweise Wasserstoffperoxid, Carbamidperoxid, Phtalimidoperoxohexansäure, Alkalipercarbonat, Alkaliperborat, Alkaliperoxodisulfat, Peroxyessigsäure, Alkalihypochlorit und/oder Peroxide organischer Säuren oder deren Salze. Weiterhin sind Anlagerungsverbindungen von Wasserstoffperoxid einsetzbar.

[0015] Bevorzugte Trägermaterialien sind Alginate, Alginsäuren, Acrylate, Methacrylate, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidone, Methylvinylethermaleat, Aziridine, Vinylether, Epoxide, Polyole, Polyamine, Di- und Polyisocyanate, Cyanacrylate, Hydroxypolydialkylsiloxane, alkenylsubstituierte Polyether, SiH- und Si-Vinyl haltige Polyether und Polysiloxane, Polysulfide, Glasionomerfüllungs-materialien, Glasionomerzemente, Zinkphosphatzemente, Carboxylatzemente, Silicatzemente und Silicophosphatzemente.

[0016] Die Verfestigung der Trägermaterialien kann durch übliche Vernetzungsund/oder Polymerisierungsverfahren wie ionische Vernetzung (z.B. Alginat), Verfilzung durch Kristallisation (z.B. Gips), radikalische Polymerisation (z.B. (Meth)acrylatpolymerisation), Polyaddition (z.B. Polyurethane), Kationische Polymerisation (z.B. Aziridine), anionische Polymerisation (z.B. Epoxide), Hydrosilylierung und Kondensationsreaktionen (z.B. Polysulfide) erfolgen. Nach Verfestigung durch chemische Reaktion sind die Trägermaterialien vorzugsweise Calciumalginat, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Acrylsäure-Acrylamid-Copolymerisate, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymere, Polymethylvinylethermaleat, Polyamide, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, Polysulfide, vernetzte Polydialkylsiloxane sowie Gemische und Copolymerisate da-

[0017] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Bleachingmaterial als Mehrkomponentensystem bereitgestellt, das zwei oder mehr Komponenten enthält. Besonders vorteilhaft ist ein Zweikomponentensystem aus zwei Komponenten A und B.

[0018] Vorzugsweise enthält die Komponente A die mindestens eine Bleichsubstanz und die Komponente B das mindestens eine Trägermaterial.

[0019] Besonders vorteilhaft ist es, wenn beim Vorliegen eines Zweikomponentensystems die Bleichsubstanz aus Komponente A nach dem Mischen die Verfestigung des Trägermaterials aus Komponente B katalysiert. Dies ist zum Beispiel gegeben, wenn Bleichsubstanzen wie Wasserstoffperoxid oder sonstige Peroxoverbindungen die radikalische Polymerisation von Methacrylaten oder Acrylaten katalysiert.

[0020] Die erfindungsgemäßen Bleachingmaterialien können zusätzlich verstärkende und/oder nicht verstärkende Füllstoffe, Reaktionsinhibitoren, zwei- oder dreiwertige Salze, Benetzungsmittel, Tenside, Emulgatoren, Alkohole, Wasser, Lösungsmittel, Puffersysteme, Farbstoffe, Duftstoffe, Gelbildner und/oder Substanzen zur Erhöhung der Viskosität (Verdicker und Pastenbildner) enthalten. Allgemein sind Zusatzstoffe verwendbar, von denen der Fachmann weiß, dass sie geeignet sind, die Verträglichkeit im Mundinnenraum, die Beschaffenheit (Viskosität, Austragbarkeit) oder das optische oder geschmackliche Erscheinungsbild zu verbessern oder einzustellen.

[0021] Übliche Zusatzstoffe sind auch Glykole, Glycerin, Polyethylenglykole, Propylenglykole, Diethylenglykole, Polypropylenglykole, Fettalkoholethoxylate, Polyvinylpyrrolidon, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Polyacrylsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze, Carboxymethyl-, Methyl-, HydroxypropylCellulose und Polysaccharide, Kieselsäure, Kieselgur, Diatomeenerde, Farbstoffe oder Farbstoffsysteme, die durch pH-Wert- oder Redoxpotentialänderung eine Farbänderung durchlaufen.

[0022] Die erfindungsgemäßen Bleachingmaterialien und Komponenten von Zwei- oder Mehrkomponentensystemen können als Gel, Flüssigkeit, Pulver oder Paste vorliegen.

[0023] Bei Zweikomponentensystemen sind Kombinationen bevorzugt, bei denen die Komponenten A und B als Gel und Gel, Flüssigkeit und Flüssigkeit, Pulver und Pulver, Paste und Paste, Gel und Flüssigkeit, Gel und Paste, Paste und Flüssigkeit, oder als Pulver und Paste vorliegen.

[0024] Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Bleachingmaterials beim Homebleachingverfahren ist dabei die einfache Anwendbarkeit von Bedeutung. Dem Anwender stehen dann vorzugsweise zwei Komponenten zur Verfügung, bei denen er in einfacher Weise mit geringem Zeit- und Kraftaufwand eine gute Durchmischung erreicht, so dass das Bleachingmaterial vor dem anschließenden Auftragen auf die Zähne möglichst homogen ist.

[0025] Die Verfestigung des Bleachingmaterials erfolgt nach dem Aufbringen auf die zu bleichenden Zähne. Nach der Verfestigung des Trägermaterials liegen die Bleachingmaterialien in einem plastischen, nicht-elastischen festen oder elastischen festen Zustand vor. Dabei ist der plastische Zustand vorzugsweise ein gelartiger oder pastöser Zu-

stand, der elastisch feste Zustand bevorzugt ein gummiartiger Zustand und der nicht-elastisch feste Zustand bevorzugt ein zement- oder gipsartiger Zustand.

[0026] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Bleichen von vitalen oder nicht vitalen Zähnen durch Applikation eines erfindungsgemäßen Bleachingmaterials, wobei

- (a) bei Verwendung eines Mehrkomponentensystems die Komponenten des Bleachingmaterials gemischt werden,
- (b) das Bleachingmaterial auf die Zähne, in Hohlräume der Zähne oder in das Pulpakavum appliziert wird und
- (c) sich das Bleachingmaterial am Ort der Applikation verfestigt.

5

10

[0027] Bei Verwendung eines Zwei- oder Mehrkomponentensystems werden die Komponenten vermischt und anschließend auf die Zähne appliziert. Die Konsistenz des Materials sollte dabei so sein, dass es z.B. mit einem Pinsel auftragbar ist. Das Bleachingmaterial muss daher eine relativ dünne Konsistenz aufweisen und außerdem eine ausreichende Gesamtverarbeitungszeit aufweisen.

[0028] Danach verfestigt sich das Bleachingmaterial auf den Zähnen. Das erfindungsgemäße Bleachingmaterial hat den Vorteil, dass es sich aufgrund seiner Verfestigung von den Zähnen abnehmen oder, bei Vorliegen eines elastischen Zustandes, abziehen läßt. Die Zusammensetzung des Bleachingmaterials ist so zu wählen, dass das verfestigte Material zwar gut auf den Zähnen haftet, sich jedoch ohne größeren Kraftaufwand von den Zähnen abnehmen oder abziehen läßt. In der Regel läßt sich das Material in einem Stück von den Zähnen abtrennen und wird verworfen. Der Anwender muß in der Regel nicht unbedingt, wie bei der Entfernung bekannter Materialien, das Gel mit der Zahnbürste entfernen.

[0029] Vorzugsweise wird nach Verfestigung des Bleachingmaterials auf den Zähnen bzw. am Ort der Applikation eine Abformung der Zähne über dem auf den Zähnen verfestigten Bleachingmaterial genommen. Diese Abformung wird vorzugsweise wiederum mindestens einmal zur Applikation von weiterem Bleachingmaterial verwendet und erfüllt damit die Funktion einer Bleichschiene.

[0030] Die Abformung kann mit einem plastischen Kunststoffmaterial genommen werden, das die Zahnoberflächen auf der Außenseite (vestibulär) und auf der Innenseite (oral) bedeckt. Das verfestigte Bleachingmaterial wird mit abgeformt und dient als Platzhalter. Insbesondere bietet sich die Verwendung einer plastischen Kunststoffplatte oder eines Kunststoffstreifens an, der sich gut an die Oberfläche adaptieren läßt. Um eine ausreichende Verarbeitungszeit zu gewährleisten, bietet sich die Verwendung eines lichthärtenden Materials an.

[0031] Die Abformung wird von den Zähnen gelöst und dem Mund entnommen. Das verfestigte Bleachingmaterial läßt sich wiederum leicht von den Zähnen und von der Abform ablösen und wird verworfen. Die so erstellte Abform, die die Form einer Schiene hat, wird mit praxisüblichen Lichthärtegeräten zum Aushärten gebracht. Vor und nach dem Aushärten kann die Abform bzw. Schiene noch mit rotierenden Körpern bearbeitet werden, und steht dann zur Verwendung als Schiene für die Applikation von weiterem Bleachingmaterial zur Verfügung.

[0032] Die so erhaltene Schiene ist auf ideale Weise für die wiederholte Applikation von Bleachingmaterial geeignet, weil sie nicht nur den Zähnen angepaßt ist, sondern auch an den Stellen, wo die Applikation von Bleachingmaterial erforderlich ist, Hohlräume aufweist, in die nach dem Befüllen und Einbringen in den Mund größere Mengen Bleachingmaterial vorliegen und wirken.

[0033] Bei dem beschriebenen Bleachingverfahren ist es sinnvoll, wenn der Zahnarzt die erste Auftragung des Bleachingmaterials vornimmt, und dabei in der beschriebenen Weise eine Schiene anfertigt. Diese kann direkt nach der Abformung ausgehärtet werden, und im Anschluß an die Sitzung dem Patienten mitgegeben werden, der das Bleachingmaterial dann zu Hause selbst applizieren kann.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit einer bedeutenden Arbeits- und Aufwandserleichterung für den Zahnarzt und den Anwender verbunden. Das Homebleachingverfahren nach dem Stand der Technik bedarf einer Abformnahme, einer Modellherstellung, der Anfertigung der Schiene durch einen Zahntechniker und einer zweiten Zahnarztsitzung, bei der die Schiene übergeben und getestet wird.

[0035] Demgegenüber bekommt der Anwender bei Verwendung des erfindungsgemäßen Bleachingmaterials und Verfahrens eine Schiene bereits bei seinem ersten und einzigen Zahnarztbesuch zur Verfügung gestellt. Die Einbeziehung eines Zahntechnikers ist nicht mehr erforderlich. Darüber hinaus erfolgt mit der Erstellung der Schiene im Mund auch gleich die erste Bleich-Behandlung. Der Anwender kann somit ohne Zeitverzögerung mit dem Bleichen seiner Zähne beginnen und sich unter Umständen bereits beim ersten Zahnarztbesuch von der Wirkung des Bleachingverfahrens ein Bild machen.

[0036] Weiterhin hat das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bleachingmaterialien den Vorteil, dass durch die Beschaffenheit der erstellten Schiene, die Ausbuchtungen für Bleachingmaterial enthält, das Bleachingmaterial unter Verwendung dieser Schiene relativ spezifisch auf diejenigen Zähne oder Abschnitt der Zähne appliziert wird, die einer Bleichbehandlung bedürfen. Das Bleachingmaterial kommt nicht oder nur in gerin-



gen Mengen mit dem übrigen Mundinnenraum in Kontakt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine gezielte Behandlung unter relativ niedrigem Materialeinsatz und schont das Zahnfleisch, den Mundinnenraum und die Gesundheit des Anwenders.

[0037] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Bleachingmaterial bei der ersten Applikation unter Verwendung einer Schiene appliziert.

[0038] Das Bleachingmaterial kann außerdem nach Verfestigung einfach und sauber durch Ablösen, in der Regel in einem Stück, von den Zähnen und von der Schiene entfernt werden. Eine langwierige Befreiung der Schiene und der Zähne von klebrigen Gelresten entfällt.

[0039] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Aufhellen verfärbter, avitaler Zähne auf Grundlage der "Walkingbleach-Technik" (T. Attin, Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift 56 (2001), S. 78ff). Bei wurzelbehandelten Zähnen kommt es häufig zu Verfärbungen der Zahnkrone. Hierbei wird das Füllungsmaterial aus dem Pulpakavum entfernt und ein Bleichmittel appliziert. Das Bleichmittel wird einige Tage im Pulpakavum belassen und die Zugangskavität bis zum eventuellen Wechsel des Bleichmittels mit einem provisorischen Kunststoff verschlossen.

[0040] Im entsprechenden erfindungsgemäßen Verfahren wird ein, zu einem nicht elastischen, festen Zustand aushärtendes erfindungsgemäß dentales Bleachingmaterial, z.B. ein Bleachingmaterial mit einem Phosphat-, Silicat-, oder Glasionomerzement als Trägermaterial, in das Pulpakavum des zu bleichenden Zahnes eingebracht und gegenüber dem Mundinnenraum versiegelt. Dies hat gegenüber der Walking-Bleach-Technik nach dem Stand der Technik den Vorteil, dass das Bleichmittel gleichzeitig zum Bleichen und zum Verschließen des Kavums dient. Dadurch wird das Arbeitsverfahren beträchtlich erleichtert.

20 [0041] In einer bevorzugten Anwendungsform besteht das Bleachingmaterial aus einer Komponente A, die eine wasserhaltige Flüssigkeit oder eingedickte Paste mit einer geeigneten Konzentration an Wasserstoffperoxid ist, und einer Komponente B, die gelartig, pastös oder fest ist und ein Alginat enthält. Nach dem Mischen der Komponenten A und B werden die Calciumionen aus dem zugesetzten Calciumsulfat bzw. anderen Ca<sup>2+</sup>-lonen liefernden Substanzen freigesetzt und führen zu einer ionischen Vernetzung der Alginatpolymere unter Freisetzung von Kalium- bzw. Natriumsulfat. Überraschenderweise findet diese Reaktion auch in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> statt, so dass in akzeptablen Abbindezeiten eine ausreichende mechanische Festigkeit erreicht wird. Darüber hinaus wirken sich bei oben beschriebenen Reaktionen mehrere synergistische Effekte positiv aus:

30

35

40

45

- 1. Die in wässriger Lösung aus Ca<sup>2+</sup> Ionen liefernden Substanzen wie CaSO<sub>4</sub> freigesetzten Ca-Ionen bewirken zum einen die oben beschriebene Vernetzung der Alginate zum anderen die Aktivierung und Freisetzung von aktivem Sauerstoff aus Wasserstoffperoxid, so dass hier sehr schnell eine hohe Bleichaktivität aufgebaut wird, die zu kurzen Tragezeiten im Patientenmund führt (ca. 30 bis 240 Minuten) im Vergleich zu Einkomponentensystemen, die mehrere Stunden, bzw. über Nacht getragen werden müssen.
- 2. Die oben beschriebene Alginatreaktion l\u00e4uft im neutralen bis alkalischen pH-Bereich ab, in dem gleichzeitig auch die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgt. Das bedeutet, dass die Bleichwirkung beim Patienten in einem neutralen bis alkalischen pH-Bereich abl\u00e4uft und im Vergleich zu Bleichsystemen, die im sauren pH-Bereich wirken, eine wesentlich geringere Empfindlichkeit bzw. Sensibilit\u00e4t der Z\u00e4hnh\u00e4lse hervorruft.
  - 3. Die üblicherweise zur Reaktionssteuerung in Dentalalginaten eingesetzten Pyrophosphate wirken wenn sie in der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komponente eingesetzt werden als Metallchelatbildner und erh\u00f6hen somit gleichzeitig die Lagerstabilit\u00e4t der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltigen Komponente.
    - 4. Die eingesetzten Alkalialginate dienen gleichzeitig als Verdicker bzw. Pastenbildner für ein Zweikomponenten Paste-Paste-Bleachingmaterial.
    - 5. Wird ein Teil des oben genannten Calciumsulfats durch Calciumnitrat ersetzt, wird durch die oben beschriebene Reaktion Natrium- und Kaliumnitrat freigesetzt. Diese Salze sind dafür bekannt, die Zahnsensitivität zu reduzieren.

[0042] Weiterhin hat ein solches Bleachingmaterial gegenüber Materialien nach dem Stand der Technik auf Basis von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anlagerungsverbindungen wie z.B. Carbamidperoxid den Vorteil, dass die Freisetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht abhängig von der Zufuhr von Wasser aus dem Mundinnenraum ist. Daher kann das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gleichmäßiger und kontinuierlicher auf die Zähne einwirken als bei den bekannten Verfahren. Hingegen ist bei den bekannten Verfahren die Freisetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> davon abhängig, wie stark das applizierte Gel in der Schiene mit Feuchtigkeit in Kontakt kommt.

[0043] Im übrigen ist ein erfindungsgemäßes Bleachingmaterial, dass in einer Komponente A Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung oder in wässrigen Gelen oder Pasten enthält, wesentlich lagerstabiler und haltbarer als bekannte Materialien, die als Bleichsubstanz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anlagerungsverbindungen enthalten. Bekanntermaßen müssen solche Verbindungen wasserfrei gelagert werde, und verlieren nach einiger Zeit oder nach Kontakt mit geringen Feuchtigkeits-

mengen ihre Wirkung. Dagegen sind wässrige Wasserstoffperoxidlösungen verschiedener Konzentrationen auch über lange Zeiträume stabil.

[0044] Weil das erfindungsgemäße Verfahren in besonderem Maße spezifisch und daher schonend für den Anwender ist, und weil z.B. Wasserstoffperoxid in beliebigen Konzentrationen verwendet werden kann und seine Bleichwirkung nicht von der Zufuhr von Feuchtigkeit aus der Mundschleimhaut abhängt, können die erfindungsgemäßen Bleachingmaterialien auch in relativ hohen Konzentrationen verwendet werden, ohne dass dem Anwender daraus Nachteile erwachsen. Der Anwender kann dann eine erfolgreiche Gesamtbehandlung im Rahmen von vergleichbar wenigen Einzelapplikationen erzielen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht auch kurze Anwendungsdauern bei den einzelnen Bleachingbehandlungen. Die für viele Anwender unangenehme Applikation über Nacht ist nicht nötig.

[0045] Auch Kombinationen von Bleichsubstanzen sind möglich. So kann bei einem 2-Komponenten-Bleachingmaterial eine wässrige Komponente z.B. mit Wasserstoffperoxid versehen sein. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sorgt dafür, dass von Beginn des Bleichvorgangs eine hohe Bleichwirkung vorliegt. Die zweite wasserfreie Komponente kann zum Beispiel Carbamidperoxid enthalten, das nach Vermischen der Komponente erst langsam freigesetzt wird. Somit erhält man nach Abklingen der Initialwirkung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Art Depotwirkung durch aus Carbamidperoxid freigesetztes Wasserstoffperoxid.

[0046] In einer möglichen Verfahrensvariante erfolgt die Aushärtung des Bleichmaterials in der Bleichschiene, die statt im Patientenmund zunächst am Gipsmodell appliziert wird. Auf diese Weise hat der Zahnarzt die Möglichkeit Menge und Verteilung des Bleachingmaterials am Modell individuell auf die Mundsituation des Patienten anzupassen. Erst nach Anpassen des ausgehärteten Bleachingmaterial, z.B. durch Beschneiden mit dem Skalpell wird dies im Patientenmund mit der Bleichschiene eingesetzt.

20

35

[0047] In einer weiteren Verfahrensvariante wird das Bleachingmaterial direkt auf die zu bleichenden Zähne aufgetragen. Nach dem Aushärten wird z.B. ein plastisches oder einpinselbares lichthärtendes Kunststoffmaterial über die mit Bleachingmaterial bedeckten Zähne modelliert bzw. aufgetragen. Nach dem Aushärten des Kunststoffmaterials erhält man auf diese Weise bereits beim ersten Bleachingvorgang eine individuell geformte Bleichschiene, die der Patient z.B. für weitere homebleaching-Maßnahmen mit nach Hause nehmen kann. Das heißt die umständliche über indirekte Wege (wie z.B. Tiefziehverfahren) kann verzichtet werden.

[0048] Im Fall eines einfachen Pulver/Flüssigkeitssystems ist ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Bleachingmaterialien, dass sie aus preiswerten, gängigen Praxismaterialien zusammengesetzt sind. Insbesondere bei Verwendung von Wasserstoffperoxidlösungen wird eine erhebliche Kosteneinsparung gegenüber der Verwendung von wasserfreien Anlagerungsverbindungen erzielt.

[0049] Als weitere ionisch vernetzende Systeme können Zinkphosphatzemente, Carboxylatzemente, Silicatzemente, Silico-Phosphatzemente, Glasionomerzemente und Glasionomer-Füllungsmaterial eingesetzt werden. Diese Materialien werden normalerweise durch Zumischen von Wasser und Säuren zur Aushärtung gebracht. Wird das Wasser durch eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung ersetzt, erhält man einen aushärtenden bleichaktiven Zement bzw. Füllungsmaterial.

[0050] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht das Bleachingmaterial aus einer Komponente A, die eine wasserhaltige Flüssigkeit oder Paste mit einer geeigneten Konzentration an Bleichsubstanz ist und einer Komponente B, die flüssig, pastös oder gelartig ist und (Meth)acrylate enthält. Die Aushärtereaktion üblicher chemisch aushärtender Dentalmaterialien auf (Meth)acrylatbasis beruht auf einer radikalischen Polymerisation, die durch Vermischen des (Meth)acrylats mit einer kleinen Menge eines Radikalinitiatiors (z.B. Benzoylperoxid) ausgelöst wird. In diesem Fall wird ein Synergieeffekt ausgenutzt, indem ein kleiner Teil des als bleichaktive Verbindung im großen Überschuss vorhandenen Bleichsubstanz z.B. Wasserstoffperoxid nach dem Mischen der Komponenten gleichzeitig die Rolle des Initiators für die radikalische Polymerisation des (Meth)acrylats übernimmt.

[0051] Überraschenderweise verläuft die Polymerisationsreaktion trotz des großen Überschusses an Bleichsubstanz z.B. Wasserstoffperoxid in realistischen Reaktionszeiten ohne die erwarteten großen Wärmetönungen ab.

[0052] Bevorzugt werden in dieser Anwendungsform wasserlösliche (Meth)acrylate oder andere der radikalischen Polymerisation zugänglichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Vinylether, Vinylester, N-Vinyl-, P-Vinyl-, S-Vinyl-, Si-Vinyl-Verbindungen, Allylether, Allylester oder deren Gemische eingesetzt.

[0053] In Gemischen mit den oben benannten Verbindungen sind auch normalerweise wasserunlösliche Verbindungen der oben aufgeführten Substanzklassen einsetzbar, da eine gegenseitige Solubilisierung von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Verbindungen möglich ist.

[0054] Bevorzugt eingesetzte Verbindungen sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidoproparisulfonsäure, Vinylessigsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Maleinsäure, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetamid, Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, Alkylaminopropylacrylamide, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylvinylether, Butylvinylether, Ester aus einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub> Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Maleinsäuremonomethylester, N-Vinylcaprolactam, Styrol, Ethylstyrol, tert-Butylstyrol, N/N'-Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Ethylenglycoldi(meth)

acrylat, Propylenglycoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Allylmethacrylat, zweifachoder dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit oder Glycerin,
Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphtalat, Polyethylenglycoldivinylether mit Polyethylenglycolen einer mittleren Molmasse von 100 bis 4000 g/mol, Tri(meth)acrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol
Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether, Divinylharnstoff, Hydroxyethyl-(meth)acrylat, Hydroxypropyl
(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat, Dialkyldiallylammoniumhalogenide, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Glycidyl(meth)acrylat, Vinylphosphonsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester
und aminogruppen- und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide.

[0055] Besonders bevorzugt sind Acryläure - und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen gesättigten Alkoholen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglycol oder Polypropylenglycol, wobei die mittleren Molmassen der Polyalkylenglycole bis zu 4000 g/mol betragen können, Polyethylenglycoldiacrylate und Polyethylenglycoldimethacrylate, sowie (Meth)acrylate und Di(meth)acrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Trimethylolpropanoxyethylattri(meth)acrylat, Pentaerythritoxyethylattetra(meth)acrylat, Glycerlnethoxylattri(meth)acrylat.

[0056] Zur Beschleunigung der radikalischen Polymerisation kann der Komponente A zusätzlich zum vorhandenen Wasserstoffperoxid ein unter den Polymerisationsbedinungen in Radikale zerfallender oder Radikale erzeugender Polymerisationsinitiator zugesetzt werden, z.B. organische Peroxide und Hydroperoxide, Persulfate oder Azoverbindungen. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren oder deren Gemischen. Als Initiatoren kommen außerdem Redoxinitiatoren in Betracht. Die oxidierende Komponente des Redoxinitiators wird bevorzugt in die Komponente A des erfindungsgemäßen 2-Komponenten-Bleachingmaterials zugesetzt. Es handelt um eine der oben angegebenen Perverbindungen, insbesondere jedoch um das als Bleichmittel ohnehin in Komponente A enthaltene Wasserstoffperoxid

25 [0057] Die reduzierende Komponente des Redoxininitiators wird bevorzugt der Komponente B des erfindungsgemäßen 2-Komponenten Bleachingmaterials zugesetzt. Beispielsweise werden Ascorbinsäure, Natriumascorbat, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalihydrogensulfit, Alkalisulfit, Alkalithiosulfat, Alkalihyposulfit, Alkalipyrosulfit, Alkalisulfid, Metallionen- wie z.B. Kupfer(I)-, Eisen(II)-, Silber(I)-, Mangan(II)-haltige Metallsalze oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat verwendet. Vorzugsweise kommen als reduzierende Komponente des Redoxinitiators, Ascorbinsäure oder Natriumsulfit zum Einsatz. Auch Gemische der genannten Redoxininitiatorsysteme sind möglich.

[0058] Der der Komponente B zugesetzte reduzierend wirkende Bestandteil des Redoxinitiators, z.B. Ascorbinsäure bewirkt gleichzeitig eine Stabilisierung des in der B-Komponente enthaltenen (Meth)acrylats (oder einer anderen ethylenisch ungesättigen Verbindung). Das Antioxidans verhindert während der Lagerzeit den schädlichen Einfluss von Luft- und Licht und verhindert eine vorzeitige Polymerisation. Erst beim Vermischen der Komponenten A und B wird z.B. die Ascorbinsäure vollständig verbraucht. Dabei entstehen aus Wasserstoffperoxid hochreaktive Hydroxylradikale, die die radikalische Polymerisation des (Meth)acrylats (oder einer anderen ethylenisch ungesättigten Verbindung) inlitieren.

[0059] Durch geeignete Auswahl und Verhältnisse von Mono(meth)acrylaten und Di(meth)acrylaten und/oder mehr als zwei (Meth)acrylatgruppen enthaltenden Verbindungen lassen sich verschiedene Varianten von Bleachingmaterialien erhalten. In einer ersten Variante erhält man durch Vermischen der flüssigen Komponente A bestehend aus wässriger Wasserstoffperoxidlösung in der gewünschten Konzentration mit der flüssigen Komponente B, bestehend aus überwiegend Mono(meth)acrylaten, Wasser, Ascorbinsäure und ggf. weiteren üblichen Zusatzstoffen wie Glycerin, Farbstoffe oder Duftstoffe aus geeigneten Misch- und Dosiersystem (z.B. einer 2-Kammer-Glaskarpule) durch radikalische Polymerisation ein sich nach kurzer Verarbeitungszeit verfestigendes Bleachingmaterial, das nach vollständiger Reaktion ein gelartige Konsistenz ausbildet. Diese Variante hat den Vorteil, dass die Wasserstoffperoxid-Komponente bei beliebig einstellbarer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration nahezu unbegrenzt lagerstabil ist.

[0060] Dieses Material wird wie ein Bleachingmaterial nach dem Stand der Technik in einer Bleichschiene getragen. Da es sich nach Verfestigung um ein chemisch vernetztes Gel handelt, ist es jedoch im Patientenmund wesentlich weniger wasserlöslich oder auswaschbar als die physikalisch verdickten Gele nach dem Stand der Technik und damit in seiner Verträglichkeit und Wirksamkeit vorteilhaft.

[0061] In einer zweiten Variante erhält man durch Vermischen der flüssigen oder pastenförmigen Komponente A, bestehend aus Bleichsubstanz in der gewünschten Konzentration, die gegebenenfalls durch Zusatz von Polymeren verdickt werden kann, mit der flüssigen oder pastenförmigen Komponente B, bestehend aus einem Gemisch aus Mono (meth)acrylaten und Di(meth)acrylaten (und/oder mehr als zwei (Meth)acrylatgruppen enthaltende Verbindungen), Wasser, Ascorbinsäure und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe wie Glycerin, Kieselsäuren, Farb- oder Duftstoffe aus geeigneten Misch- und Dosiersystemen (z.B. 2-Kammerkarpulen bei flüssig-flüssig- oder Doppelkammerspritzen bei Paste-Paste-Systemen) durch radikalische Polymerisation ein Bleachingmaterial, das in einem fließenden Übergang vom flüssigen bzw. pastenartigen Zustand über einen gelartigen Zustand in einen festen vernetzten Zustand übergeht.

Während der Verarbeitungszeit kann dieses Bleachingmaterial direkt auf die Zahnoberfläche aufgetragen werden. Nach dem Auftragen härtet das Material elastisch aus und kann nun zur Herstellung einer Bleichschiene, zeitsparend, direkt im Patientenmund mit einem z.B. lichthärtenden Kunststoffmaterial bedeckt werden. Gegebenenfalls kann zur Verhinderung eines Haftverbunds zwischen ausgehärtetem Bleachingmaterial und lichthärtendem Kunststoff ein Trennmittel aufgebracht werden.

[0062] In einer dritten Variante, die in ihrer Zusammensetzung und Aufteilung auf die Komponenten wie die zweite Variante aufgebaut ist, erhält man nach dem Mischen durch radikalische Polymerisation ein Bleachingmaterial, das vom flüssigen bzw. pastenartigen Zustand über einen gelartigen Zustand in einen festen, vernetzten Zustand übergeht, das vom Patienten in einer Bleichschiene getragen wird. Das Material härtet in der Bleichschiene elastisch aus und kann nach dem Bleichvorgang leicht entfernt werden.

[0063] In einer vierten Variante, die in ihrer Zusammensetzung und Aufteilung auf die Komponenten wie die zweite Variante aufgebaut ist, wobei zusätzlich in der Komponente B, Substanzen zur Lichthärtung enthalten sind, z.B. UV-Initiatoren, wie z.B. Irgacure 184 der Fa. Ciba, oder Photoinitiatoren zur Härtung mit sichtbarem Licht wie z.B. Champherchinon und ggf. Cokatalysatoren wie Aminoverbindungen, erhält man lichthärtende Bleachingmaterialien.

[0064] Das lichthärtende Bleachingsystem kann auch als Einkomponentenmaterial formuliert werden, wobei folgende Substanzen enthalten sind: Bleichsubstanz, (Meth)acrylate, UV bzw. Photoinitiator, Cokatalysatoren, Stabilisatoren sowie Hilfs- und Zusatzstoffe wie z.B. Pastenbildner und Füllstoffe.

[0065] Die beiden letztgenannten Ausführungsformen machen sich folgenden Synergieeffekt zunutze: die verwendete Lichtquelle dient einerseits zur Polymerisierung und andererseits zum Aktivieren der Bleichsubstanz.

[0066] Eine Verfahrensvariante erlaubt auch eine Aushärtung des Bleichmaterials in der Bleichschiene, die statt im Patientenmund zunächst am Gipsmodell appliziert wird. Auf diese Weise hat der Zahnarzt die Möglichkeit, Menge und Verteilung des Bleachingmaterials am Modell individuell auf die Mundsituation des Patienten anzupassen. Erst nach Anpassen des ausgehärteten Bleachingmaterials durch z.B. Beschneiden mit dem Skalpell wird dies im Patientenmund mit der Bleichschiene eingesetzt.

20

25

35

[0067] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach Verfestigung des Bleachingmaterials über das Bleachingmaterial eine Schicht eines Materials zur Versiegelung des Bleachingmaterials appliziert, wobei das Material kein Bleachingmaterial enthält und sich am Ort der Applikation verfestigt. Nach dem Stand der Technik sind für die Beschichtung von Zähnen und Zahnersatzteilen, in der Prophylaxe z.B. zur Fissurenversiegelung eingesetzten, am Zahn haftenden Beschichtungsmaterialien (DE 3 717 762 C2, EP 0 531 483 B1) sowie Dentinadhäsive oder Dentin/Schmelz-Adhäsive (DE 19 646 037 A1, DE 19 701 599, EP 0 266 548) bekannt. Das erfindungsgemäße aushärtende Dentalbleachingmaterial ist dabei auf ähnliche Weise wie ein am Zahn haftender Lack ausgeführt und enthält eine der beschriebenen bleichend wirkenden Zusammensetzungen. Die dem umgebenden Mundgewebe zugewandte Seite des als Lack aufgetragenen und ausgehärteten Dental-Bleachingmaterials wird mit einem weiteren, gut haftenden Lack versiegelt, der kein Bleichmittel enthält. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass während der Tragedauer des Lacks keine Reizungen durch Herauslösen des Bleichmittels auftreten. Diese Ausführungsform ist auch unter ästhetischen Gesichtspunkten vorteilhaft, da der Patient anstelle einer sichtbaren Bleichschiene eine farblich abgestimmte oder transparenten, unauffälligen und komfortablen bleichenden Lack trägt.

[0068] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung eines chemisch aushärtenden Dental-Bleachingmaterials basiert auf der Verwendung von Epiminen. Diese werden im Dentalbereich insbesondere als Abformmaterialien (DE-B-1544837, sowie als temporäre Kronen- und Brückenmaterialien (US-A- 3453242 und US-A-4903555) eingesetzt. Bei der in o.g. Patenten beschriebenen kationischen Polymerisation werden polyfunktionelle Imine (Synonym für Aziridin bzw. Ethylenimin-Verbindungen) zu einer elastischen bzw. harten Phase polymerisiert.

[0069] Die im erfindungsgemäßen aushärtenden dentalen Bleachingmaterial verwendeten Epimine können nach dem in DE-PS-1544837 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Vernetzer bzw. Katalysator für die kationische Polymerisation können übliche kationisierende Starter oder Aktivatoren vorzugsweise Arylsulfonsäureester, gemäß DE-PS-1544837, insbesondere 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylestersäure, spezielle Sulfoniumsalze gemäß US-A-4167618 bzw. DE-A-2515593 verwendet werden, oder Borsäurekomplex enthaltende Katalysatorkomponenten gemäß PCT/EP00/08568.

[0070] In einer beispielhaften Ausführungsform ist die Bleichsubstanz (z.B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Carbamidperoxid) zusammen mit dem Aktivator 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester als flüssige Komponente A mit Verdickern (z.B. Carbopol, PEG) bzw. mit Pastenbildnern in Pastenform formulierbar. Die Komponente B enthält vorzugsweise ein Epimin enthaltendes Polyalkylenglycol, dass in flüssiger oder Pastenform abhängig von der Molmasse des zugrundeliegenden Polyalkylenglycols oder von zugesetzten Strukturbildnern wie Kieselsäuren oder verdickenden Polymeren vorliegt. Natürlich können auch Copolymere und/oder Mischungen aus Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und Polytetrahydrofuran eingesetzt werden. Nach dem Mischen der Komponenten A und B mit geeigneten Misch- und Dosiersystemen erhält man ein durch kationische Polymerisation aushärtendes Dental-Bleachingmaterial.

[0071] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform eines durch kationische Polymerisation aushärtenden Dental-Bleachingmaterials werden Vinylether verwendet. In der DE 19736471 A1, PCT/EP98/07830 und DE 19753461

A1 werden dentale Zubereitungen beschrieben, die durch kationische Polymerisation aushärten, wobei die verwendbaren kationisch polymerisierbaren Vinylether auch kommerziell erhältlich sind.

[0072] Weiterhin gibt es eine Vielzahl von Patentschriften, die den Einsatz von Vinylethern durch kationische Lichthärtung beschreiben (z.B. EP 0322808, EP 608575 A, EP 0505803 B1). Zum Einsatz kommen z.B. Tetraethylenglycoldivinylether, Polyethylenglycol-520-methylvinylether. Diese Vinylether können auch in Kombination mit Epoxiden und/oder Oxetanen eingesetzt werden.

[0073] Als Katalysator werden dabei vorzugsweise Photoinitiatoren vom Typ der Onium-Verbindungen und/oder vom Typ der Metallocenium Verbindungen jeweils mit einem komplexen Anion mit geringer Nucleophilie verwendet, insbesondere Aryliodoniumsalze wie Diphenyliodonium(tetrakis)pentafluorophenylborat, (3-toluyl)(dialkylphenyl)-iodonium-triflat, (3-toluyl)(dialkylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat und/oder Sulfoniumsalze wie Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat und Triarylsulfoniumhexafluorophosphat.

[0074] In einer beispielhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen aushärtenden Dental-Bleachingmaterials ist die Bleichsubstanz (z.B. Carbamidperoxid) zusammen mit dem Aktivator Diphenyliodonium(tetrakis)pentafluorophenylborat als flüssige oder pastenförmige Komponente A (ggf. mit Verdickern wie Carbopol oder Polyalkylenoxiden eingedickt) formulierbar. Die Komponente B enthält vorzugsweise ein Vinylether und/oder Oxetan und/oder Epoxid enthaltendes Polyalkylenglycol, dass in flüssiger oder Pastenform abhängig von der Molmasse des zugrundeliegenden Polyalkylenglycols oder von zugesetzten Strukturbildnern wie Kieselsäuren oder verdickenden Polymeren, vorliegt. Natürlich können auch Copolymere und/oder Mischungen aus Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und Polytetrahydrofuran eingesetzt werden. Nach dem Mischen der Komponenten A und B mit geeigneten Misch- und Dosiersystemen erhält man ein durch kationische Polymerisation aushärtendes Dental-Bleachingmaterial.

[0075] Bei den durch kationische Polymerisation aushärtenden Dental-Bleachingmaterialien kann durch Einsatz von Persäuren, wie z.B. Phtalimidoperoxohexansäure ein Synergieeffekt genutzt werden. Einerseits wirkt die Säure als Katalysator für die kationische Polymerisation, andererseits wirkt die Persäure gleichzeitig als effektive Bleichsubstanz. [0076] In einer weiteren Ausführungsform ist das aushärtende Dental-Bleachingmaterial als hydrophiler Polyurethanschaum ausgeführt. Aus PCT / DE 92/00192 sind Polyurethanschäume bekannt. Sie bestehen aus einem oder mehreren Polyetherpolyolen, einem oder mehreren Diisocyanaten, einem oder mehreren Superabsorbern, einem oder mehreren Beschleunigern für Polyurethane, Wasser, sowie ggf. üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

[0077] Das erfindungsgemäße aushärtende Dental-Bleachingmaterial auf Polyurethanbasis ist beispielsweise wie folgt aufgebaut:

30

35

40

Die Komponente A enthält das Bleichmittel (z.B. Wasserstoffperoxidlösung oder Carbamidperoxid) und ein Polyetherpolyol. Je nach Molmasse des Polyetherpolyols liegt die Komponente A flüssig oder pastenförmig vor. Gegebenenfalls kann die Komponente A mit einem Verdicker versetzt werden. Gegebenenfalls werden der Komponente A Beschleuniger und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt.

Die Komponente B enthält ein Di- oder Polyisocyanat (z.B. Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat-Trimer). Je nach Molmasse und Viskosität des Dioder Polyisocyanats liegt die Komponente B flüssig oder pastenförmig vor. Gegebenenfalls kann die Komponente B mit einem Verdicker versehen werden oder mit einem Beschleuniger für Polyurethane oder weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen versehen werden.

[0078] Nach Vermischen der Komponenten A und B aus geeigneten Misch- und Dosiersystemen (z.B. Doppelkammerspritzen) härtet das dentale Bleachingmaterial durch Polyadditionsreaktion zu einem hydrophilen bleichend wirkenden Schaum aus. Wird das o.g. System wasserfrei mit Carbamidperoxid formuliert, so entsteht kein Schaum, sondern ein gummiartiges Elastomer. Selbstverständlich kann das oben beschriebene 2-Komponenten-Polyurethan-Schaum-System auch als Einkomponenten-Polyurethan-Schaum formuliert werden, vergleichbar mit den bekannten Einkomponenten-Bauschäumen. Anstelle der monomeren Di-und Polyisocyanate können auch sogenannte Präpolymere, z.B. Isocyanatpolyether- und polyester, Biurete, Allophanate und Cyanurate eingesetzt werden, um toxikologischen Aspekten bei der Anwendung im (zahn)medizinischen Bereich gerecht zu werden.

[0079] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das dentale Bleachingmaterial als kondensationsvernetzendes Polysulfid (Thiokol)-System ausgeführt. (Abformung in der zahnärztlichen Praxis, J.Wirz, Gustav Fischer Verlag 1993, S. 53 ff). Bei den Polysulfiden handelt es sich meist um pastenförmige Produkte, wobei die Komponente A aus Polysulfid-Polymer, z.B. Polysulfid-Polyethylenglycol und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen besteht, und die Viskosität durch die Kettenlänge und Struktur der Polymere einstellbar ist. Die Komponente B enthält die Bleichsubstanz (z.B. Wasserstoffperoxid, Carbamidperoxid) und gegebenenfalls als Katalysator z.B. Bleidioxid, als Vernetzer Schwefel, sowie Pastenbildner und ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Beim Vermischen von Komponenten A und B tritt eine Vernetzung ein, indem die funktionellen Thiolgruppen durch Oxidation kondensieren, wobei Wasser freigesetzt wird. Man erhält ein elastomeres Bleachingmaterial.

[0080] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird als abbindendes System ein kondensationsvernetzendes Silicon eingesetzt.

Die Komponente A besteht aus hydroxylendgestoppten Polydimethylsiloxanen, der Bleichsubstanz (z.B. Carbamidperoxid oder Wasserstoffperoxid), Füllstoffen und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen. Als Initiator für die Kondensationsreaktion werden der Komponente A geringe Mengen Wasser zugesetzt. Die Komponente B besteht aus Kieselsäureestern, einem Kondensationskatalysator (z.B. zinnorganische Verbindungen) und ggf. weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen. Die Viskosität kann durch Pastenbildner (z.B. Kieselsäure) eingestellt werden.

[0081] Nach Mischen der Komponenten A und B erhält man ein durch Kondensationsvernetzung aushärtendes Silicon-Bleachingmaterial.

[0082] In den Druckschriften DE 4010281 A1, DE 3741575 A1 und EP 0369394 B1 werden hydrophile additionsvernetzende Polyether-Abdruckmaterialien beschrieben, die durch platinkatalysierte Hydrosilylierung aushärten. Diese Systeme können für das erfindungsgemäße aushärtende Bleachingmaterial eingesetzt werden, sie besitzen eine hydrophile Polymermatrix und bilden im ausgehärteten Zustand ein hydrophiles Vulkanisat aus. Beispielsweise besteht in einem 2-Komponentensystem die Komponente A aus einem Hydrosilylierungskatalysator (z.B. Platinkatalysator), Polyetherpolymeren mit mindestens zwei Alkenylgruppen im Molekül und der bleichaktiven Substanz (z.B. Carbamidperoxid oder Wasserstoffperoxid).

[0083] Die Viskosität der Komponente A kann über die Molmasse der Polyetherpolymeren oder durch Zusatz von Pastenbildner oder Füllstoffen eingestellt werden. Gegebenenfalls können weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt werden. Die Komponente B besteht aus einer SiH-Komponente (z.B. Polyorganowasserstoffsiloxan oder ein siloxansubstituierter Polyether mit SiH-Gruppen) und gegebenenfalls Polyetherpolymeren ohne oder mit mindestens zwei Alkenylgruppen im Molekül und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen. Die Viskosität der Komponente B wird über die Molmasse der zugrundeliegenden Polyetherpolymeren oder über Pastenbildner eingestellt.

[0084] Nach dem Mischen der Komponenten A und B erhält man durch hydrosilylierende Additionsvernetzung ein aushärtendes, im Endzustand elastisches, dentales Bleachingmaterial. Evtl. durch Wasserstoffentwicklung auftretende Gasbläschen beeinträchtigen das dentale Bleachingmaterial nicht in seiner Funktionsfähigkeit. Anstelle eines Elastomers entsteht in diesem Fall ein elastischer Schaum, der genauso komfortabel entnommen werden kann. Ganz allgemein gesagt sind die Anforderungen, die an ein chemisch aushärtendes Dental-Bleachingmaterial gestellt werden nicht mit den Anforderungen ähnlich aufgebauter, zugrundeliegender Dentalmaterialien, wie Abformmaterialien oder Befestigungs- und Füllungsmaterialien zu vergleichen. Wichtig ist in diesem Zusammenhang nicht, dass das abbindende Bleachingmaterial einen geringen Schrumpf oder gute mechanische Eigenschaften aufweist, vielmehr muss es zum einen eine gute Bleichwirkung aufweisen und nach 1 - 30 Minuten aushärten und im Fall der Elastomere relativ leicht in einem Stück zu entfernen sein.

#### Beispiele:

20

25

35

40

Beispiel 1a:

Flüssige Peroxidkomponente eines durch ionische Vernetzung aushärtenden 2-Komponenten Bleachingmaterials mit Alginat als Trägermaterial.

[0085] In einem Glasgefäß werden 10 Teile 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung mit 40 Teilen entmineralisiertem Wasser verdünnt. Man erhält eine 6%ige Wasserstoffperoxidlösung, die in geeigneten Aufbewahrungsgebinden nahezu unbegrenzt lagerstabil ist.

45 Beispiel 1b:

Pulverförmige Alginatkomponente eines durch ionische Vernetzung aushärtenden 2-Komponenten Bleachingmaterials mit Alginat als Trägermaterial

[0086] Die Alginatkomponente wird durch Vermischen von 12 Teilen Natriumalginat, 9 Teilen Calciumsulfat, Dihydrat, 4 Teilen Magnesiumoxid, 2 Teilen Kaliumhexafluorotitanat, 0,5 Teilen Tetranatriumpyrophosphat und 72,5 Teilen Diatomeenerde hergestellt.

55

#### Beispiel 1c:

Durch ionische Vernetzung aushärtendes 2-Komponenten-Bleachingmaterial mit Alginat als Trägermaterial in Form eines Pulver-Flüssigkeits-Systems

[0087] 11 Teile der pulverförmigen Alginatkomponente aus Beispiel 1b werden in einem Kunststoffbecher (Gipsbecher) mit 50 Teilen der 6%-igen Wasserstoffperoxidlösung aus Beispiel 1a mit Hilfe eines Kunststoffspatels innerhalb von 30 Sekunden homogen vermischt. Man erhält eine dünnfließende, standfeste Paste, die sich z.B. mit einem Pinsel gut auf Zahnoberflächen auftragen lässt. Nach 5 Minuten härtet das Bleachingmaterial weich elastisch aus. Nach Beendigung des Bleichvorgangs kann das verfestigte Material in einem Stück von den Zähnen abgenommen werden.

#### Beispiel 2a:

10

15

20

25

30

35

40

50

Pastenförmige Peroxidkomponente eines durch ionische Vernetzung aushärtenden 2-Komponenten-Bleachingmaterials mit Alginat als Trägermaterial

[0088] In einem Vakuummischer wird ein Verdicker (siehe Tabelle 1) mit 67 Teilen 30%iger Wasserstoffperoxidlösung und 13 Teilen entmineralisiertem Wasser homogen gemischt. Man erhält lagerstabile Pasten mit den in Tabelle 1 angegebenen Viskositäten und Wasserstoffperoxid-Gehalten.

Tabelle 1:

Verdicker	Teile	Viskosität 1) bei 23°C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Gehalt
Carbopol 934 P	5	40 000 mPas	23,6 %
Polyvinylpyrrolidon	50	30 000 mPas	15,0 %
Polyethylenglycol	13	23 000 mPas	21,6 %
Na-Alginat	7	30 000 mPas	23,1 %
Copolymerisat aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat	50	40 000 mPas	15,0 %
vernetztes Vinylpyrrolidon	20	40 000 mPas	20,1%

<sup>1)</sup> Die Viskosität wird mit einem Viskosimeter RS 150 der Fa. Haake bei 23°C gemessen, Oszillationsfrequenz 1Hz, Keqel-Plate-System, 35 mm, 4°-Kegel, Schubspannung 50 Pa; zur Auswertung wird der Viskositätswert nach 80 Sekunden abgelesen.

#### Beispiel 2b:

Pastenförmige Alginatkomponente eines durch ionische Vernetzung aushärten den 2-Komponenten-Bleachingmaterials mit Alginat als Trägermaterial

[0089] In einem Vakuummischer werden 19 Teile Kaliumalginat, 18 Teile Calciumsulfat-Dihydrat, 5 Teile Magnesiumoxid, 2 Teile Tetranatriumpyrophosphat sowie Füllstoffe und Pastenbildnern gemäß Tabelle 3 zu einer homogenen Paste gemischt.

Tabelle 2:

Beispiel	Pastenbildner a)	Teile Pastenbildner	Füllstoff	Teile Füllstoff
2b - 1	PEG	40	-	-
2b - 2	PEG	50	Diatomeenerde	25
2b - 3	PPG	50	Diatomeenerde	32
2b - 4	PPG	36	Quarz	45
2b - 5	PPG	50	Calciumsilicat	32

a) PEG entspricht Polyethylenglycol mit einer mittleren Molmasse von 400 g/mol PPG entspricht Polypropylenglycol mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol.

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Beispiel	Pastenbildner <sup>a)</sup>	Teile Pastenbildner	Füllstoff	Teile Füllstoff
2b - 6	PPG	50	Natriumaluminiumsilikat	32
2b - 7	PPG	50	Aluminiumhydroxid	32
2b - 8	PPG	50	Aluminiumoxid	32
2b - 9	PPG	50	Titandioxid	32
2b - 10	PPG	50	Zinkoxid	32
2b -11	PPG	50	Zeolith	32
2b - 12	PPG	50	Hydroxylapatit	32
2b - 13	PPG	50	Calciumfluorophosphat	32

a) PEG entspricht Polyethylenglycol mit einer mittleren Molmasse von 400 g/mol PPG entspricht Polypropylenglycol mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol.

#### Beispiel 2c:

5

10

15

20

35

40

45

50

Durch ionische Vernetzung aushärtendes 2-Komponenten-Bleachingmaterial in Paste-Paste-Form mit Alginat als Trägermaterial

[0090] 50 Teile der pastenförmigen Peroxidkomponente aus Beispiel 2a (mit Natriumalginat) und 50 Teile der pastenförmigen Alginatkomponente aus Beispiel 2b - 5 (mit Polypropylenglycol und Calciumsilikat), werden aus einer Doppelkammerspritze über einen statischen Mischer ausgetragen und homogen vermischt. Man erhält eine dünnfließende, standfeste Paste, die sich z.B. mit einem Pinsel leicht auf Zahnoberflächen auftragen lässt. Nach 5 Minuten härtet das Material weich elastisch aus und lässt sich nach dem Bleichvorgang leicht in einem Stück von den Zähnen abnehmen. Dieses Beispiel dokumentiert, dass ein Paste-Paste-System auf Alginatbasis aushärtet.

# 30 Beispiel 3a:

Pastenförmige Peroxidkomponente eines durch ionische Vernetzung aushärten

den 2-Komponenten-Bleachingmaterials mit Alginat als Trägermaterial.

[0091] In einem Vakuummischer wird Polyvinylpyrollidon (PVP) mit 30% iger Wasserstoffperoxidlösung und entmineralisiertem Wasser (Anteile siehe Tabelle 3) homogen gemischt.

Tabelle 3

Beispiel	Teile H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %ig	Teile H <sub>2</sub> O	Teile PVP
3 a - 1	20	60	20
3 a - 2	30	50	20
3 a - 3	40	40	20

# Beispiel 3 b:

Pastenförmige Alginatkomponente eines durch ionische Vernetzung aushärten den 2-Komponenten-Bleachingmaterials mit Alginat als Trägermaterial.

[0092] In einem Vakuummischer werden 6 Teile Natriumalginat, 5 Teile hochdisperse, hydrophobierte Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m²/g, 5 Teile Calciumsulfat Dihydrat, 0,25 Teile Tetranatriumpyrophosphat, 50 Teile Polypropylenglycol mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol ein pulverförmiges Bleichmittel und ein Füllstoff gemäß Tabelle 4 homogen gemischt.

#### Tabelle 4:

Beispiel	Bleichmittel	Teile	Füllstoff	Teile
3b - 1	Carbamidperoxid	28	Calciumsilikat	11
3b - 2	Natriumpercarbonat	30	Calciumsilikat	9
3b - 3	Natriumperborat	30	Calciumsilikat	9
3b - 4	Kaliumperoxodisulfat	10	Calciumsilikat	29
3b - 5	Phtalimidoperoxohexansäure	10	Calciumsilikat	29
3b - 6	ohne	0	Calciumsilikat	39

#### Beispiel 3c:

15

5

10

20

40

45

50

55

[0093] Durch ionische Vernetzung aushärtendes 2-Komponenten Bleachingmaterial in Paste-Paste Form mit Alginat als Trägermaterial.

[0094] 80 Teile der pastenförmigen Peroxidkomponente aus Beispiel 3a-2 und 20 Teile der pastenförmigen Alginatkomponente aus Beispiel 3b-1 werden aus einer Doppelkammerspritze über einen statischen Mischer ausgetragen und homogen vermischt. Man erhält eine dünnfließende, standfeste Paste, die sich z.B. mit einem Pinsel leicht auf Zahnoberflächen auftragen lässt. Nach fünf Minuten härtet das Material weich elastisch aus und lässt sich nach dem Bleichvorgang leicht in einem Stück von den Zähnen abnehmen.

[0095] Die Druckfestigkeit des ausgehärteten Bleachingmaterials beträgt gemäß ISO 1563 0,43 MPa, die Rückstellung nach der Verformung gemäß ISO 1563 beträgt 97,0%. Diese Werte erfüllen die Mindestanforderungen der ISO 1563 für zahnärztliche Alginat-Abformmassen für die Druckfestigkeit von 0,35 MPa und für die Rückstellung nach der Verformung von 95,0%.

[0096] Das Bleichmaterial besitzt eine hohe Initial-Bleichwirkung durch das Wasserstoffperoxid und eine hohe Langzeit-Bleichwirkung durch das Carbamidperoxid. Es ist somit für das sogenannte "jump-start"-Bleaching geeignet, bei dem in der Zahnarztpraxis mit einer intensiven Behandlung die Reihe der home-bleaching-Behandlungen eröffnet wird.

[0097] In analoger Weise zum ausgeführten Beispiel 3 c können weitere Kombinationen von Peroxidpasten und Alginatpasten aus den Tabellen 3 und 4 miteinander gemischt und als aushärtendes dentales Bleachingmaterial zur Anwendung gebracht werden. Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche Bleichintensitäten und Indikationsgebiete

[0098] Das Mischungsverhältnis zwischen den beiden Komponenten kann zwischen 1:1 und 1:10 variiert werden, insbesondere sind 1:1, 1:2, 1:4 und 1:5-Mischungsverhältnisse bevorzugt.

mit dem erfindungsgemäßen aushärtenden dentalen Bleachingmaterial erreichen.

#### Beispiel 4a:

Flüssige Peroxidkomponente eines durch radikalische Polymerisation aushärtenden 2-Komponenten Bleachingmaterials mit Poly(meth)acrylaten als Trägermaterial.

[0099] Die Peroxidkomponente wird durch Verdünnen von 23 Teilen einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung mit 77 Teilen entmineralisiertem Wasser hergestellt. Man erhält eine 7%ige Wasserstoffperoxidlösung, die in geeigneten Aufbewahrungsgebinden nahezu unbegrenzt lagerstabil ist.

# Beispiel 4b:

Flüssige (Meth)acrylatkomponente eines durch radikalische Polymerisation aushärtenden 2-Komponenten Bleachingmaterials mit Poly(meth)acrylaten als Trägermaterial

[0100] In einer lichtgeschützten Vakuum-Schutzgasapparatur werden 72 Teile Polyethylenglycolmonomethylethermethacrylat mit einer mittleren Molmasse von 475 g/mol, 8 Teile Polyethylenglycoldimethacrylat mit einer mittleren Molmasse von 400 g/mol, 2 Teilen Ascorbinsäure und 18 Teile Wasser unter Argon-Schutzgas zu einer homogenen Lösung gemischt. Die hergestellte Lösung wird unter Lichtausschluss gelagert.

#### Beispiel 4c:

Durch radikalische Polymerisation aushärtendes 2-Komponenten Bleachingmaterial mit Poly(meth)acrylaten als Trägermaterial in Form eines Flüssigkeits-Flüssigkeits-Systems

[0101] 50 Teile der flüssigen Peroxidkomponente aus Beispiel 3a und 50 Teile der flüssigen Methacrylatkomponente aus Beispiel 3b werden z.B. in einer Glaskarpule homogen gemischt und ausgetragen. Man erhält ein Bleachingmaterial, das durch radikalische Polymerisation in einem fließenden Übergang vom flüssigen über einen gelartigen in einen festen, elastischen Zustand übergeht. Während der Verarbeitungszeit kann das Bleachingmaterial direkt auf die Zahnoberflächen aufgetragen werden, oder in eine Bleichschiene eingegeben werden. Nach Beendigung des Bleichvorgangs kann das verfestigte Material in einem Stück von den Zähnen oder aus der Bleichschiene entnommen werden.

## Beispiel 5a:

15

20

Pastenförmige Peroxidkomponente eines durch radikalische Polymerisation aushärtenden 2-Komponenten-Bleachingmaterials mit Poly(meth)acrylaten als Trägermaterial

[0102] In einem Vakuummischer werden 67 Teile 30%ige Wasserstoffperoxidlösung mit 3 Teilen Wasser und 30 Teilen eines Polyvinylpyrrolidons mit einer Molmasse von 1.100.000 g/mol homogen gemischt. Man erhält eine farblose, transparente Paste mit einer Viskosität von 60.000 mPas.

#### Beispiel 5b:

<u>Pastenförmige Methacrylatkomponente eines durch radikalische Polymerisation aushärtenden 2-Komponenten-Bleachingmaterials mit Poly(meth)arylaten als Trägermaterial</u>

[0103] In einem lichtgeschützten Vakuummischer werden 55 Teile Polyethylenglycolmonomethylethermethacrylat mit einer mittleren Molmasse von 475 g/mol, 5 Teile Polyethylenglycoldimethacrylat mit einer mittleren Molmasse von 400 g/mol, und 20 Teile einer hydrophilen hochdispersen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g mit einer Lösung von 2 Teilen Ascorbinsäure in 18 Teilen entmineralisiertem Wasser, homogen gemischt. Man erhält eine schwach opake Paste, die unter Licht- und Łuftausschluss abgefüllt und gelagert werden muß.

#### Beispiel 5c:

35

40

<u>Durch radikalische Polymerisation aushärtendes 2-Komponenten Bleachingmaterial mit Poly(meth)acrylaten als Trägermaterial in Form eines Paste-Paste-Systems.</u>

[0104] 50 Teile der pastenförmigen Peroxidkomponente aus Beispiel 4a und 50 Teile der pastenförmigen Methacrylat-Komponente aus Beispiel 4b werden aus einer Doppelkammerspritze über einen statischen Mischer ausgetragen
und homogen gemischt. Man erhält ein Bleachingmaterial, das durch radikalische Polymerisation in einem fließenden
Übergang vom pastenartigen Zustand über einen gelartigen in einen festen elastischen Zustand übergeht. Während
der Verarbeitungszeit kann das Bleachingmaterial direkt auf die Zahnoberflächen aufgetragen werden. Nach Beendigung des Bleichvorgangs kann das verfestigte Material in einem Stück von den Zähnen oder aus der Bleichschiene
entnommen werden.

# Beispiel 6:

Beispiel eines aushärtenden Bleachingmaterials mit einem Silico-Phosphatzement als Trägermaterial

50

[0105] 45 Teile eines handelsüblichen Silico-Phosphatzements (Zhanelka Zinkporzellan-Zement der Fa. Speiko) werden mit 20 Teilen einer 10 %igen Wasserstoffperoxidlösung homogen gemischt. Man erhält einen opaken Zement, der als bleichende Füllung in Molaren oder Prämolaren verwendet werden kann, z.B. zum internen Bleichen von wurzelkanalbehandelten, verfärbten Zähnen.

55

#### Beispiel 7:

Beispiel eines aushärtenden Bleachingmaterials mit einem Polycarboxylat-Zement als Trägermaterial

[0106] 50 Teile eines handelsüblichen Polycarboxylat-Zements (Poly-F-Plus der Fa. De Trey) werden mit 10 Teilen einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung mit einem Spatel auf einem Mischblock gemischt. Man erhält einen bleichend wirkenden Zement zur Befestigung, für Unterfüllungen, zur Grundlagenfüllung oder zur provisorischen Füllung, z.B. zum internen Bleichen von wurzelkanalbehandelten, verfärbten Zähnen.

## 10 Beispiel 8:

Beispiel eines aushärtenden Bleachingmaterials mit einem Glasionomerzement als Trägermaterial

[0107] 30 Teile eines handelsüblichen Glasionomerzements (Aquacem der Fa. De Trey) werden mit 10 Teilen einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung mit einem Spatel auf einem Mischblock gemischt. Man erhält einen bleichend wirkenden Befestigungszement, z.B. zum internen Bleichen von wurzelkanalbehandelten, verfärbten Zähnen.

#### Beispiel 9:

20 Beispiel eines aushärtenden Bleachingmaterials mit einem Glasionomer als Trägermaterial

[0108] 50 Teile eines handelsüblichen Glas-Ionomer-Füllungsmaterials (Ketac Fil Plus der Fa. Espe) werden mit 50 Teilen einer 10 %igen Wasserstoffperoxidlösung mit einem Spatel auf einem Mischblock gemischt. Man erhält ein bleichend wirkendes Zahnfüllungsmaterial, z.B. zum internen Bleichen von wurzelkanalbehandelten, verfärbten Zähnen.

#### Beispiel 10:

25

30

#### Beispiel zum erfindungsgemäßen Bleichverfahren

[0109] Das Bleachingmaterial gemäß Beispiel 1c wird mit Hilfe eines Pinsels in einem zusammenhängenden Strang auf die zu bleichenden Zähne aufgetragen. Fünf Minuten nach dem Auftragen härtet das Material weich elastisch aus und bleibt auf der Zahnoberfläche haften. Anschließend wird mit einem plastischen lichthärtenden Kunststoffmaterial z.B. Convertray, transparent der Fa. Wilde Dental GmbH die Zahnoberfläche des gesamten Kiefers sowohl auf der Außenseite (vestibulär), der Kaufläche und der Innenfläche (oral) bedeckt und an die Oberfläche adaptiert. Das aufgetragene ausgehärtete Bleachingmaterial dient hierbei gleichzeitig als Platzhalter. Mit einem handelsüblichen Lichthärtegerät (Typ Dent-Lite) wird die so geformte Schiene zum Aushärten gebracht.

[0110] Nach der Entnahme aus dem Mund wird die Schiene mit rotierenden Körpern bearbeitet und dem Patienten mitgegeben. Das abgebundene Bleachingmaterial lässt sich im Regelfall in einem Stück von der Zahnoberfläche entfernen oder bleibt in der Schiene hängen, aus der es sich ebenfalls leicht entfernen lässt. Der Patient erhält vom Zahnarzt eine ausreichende Menge Bleachingmaterial, das er zu Hause anmischt und in der Schiene appliziert. Üblicherweise trägt der Patient die Schiene ein- bis zweimal täglich für je 30 Minuten. Er kann nun nach jedem Wechsel das ausgehärtete Bleachingmaterial leicht entfernen.

# 45 Beispiel 11:

# Beispiel zum erfindungsgemäßen Bleichverfahren

[0111] Zur Erstellung einer Bleichschiene wird eine Abformung des Ober- und Unterkiefers z.B. mit einem handels- üblichen Alginatabformmaterial (z.B. Xanthalgin select der Fa. Hereaus-Kulzer) vom Zahnarzt vorgenommen. Im Labor wird aufgrund dieser Abformung ein Gipsmodell hergestellt. Im Bereich der aufzuhellenden Zähne wird anschließend ein Platzhaltermaterial auf den Gips aufgebracht. Anschließend wird im Tiefziehverfahren aus Kunststoffplatten am so vorbereiteten Gipsmodell eine Schiene hergestellt und angepasst. Der Zahnarzt füllt diese Schiene mit einem der aushärtenden Bleachingmaterialien gemäß einem der Beispiele 1c, 2c, 3c oder 4c. Die mit aushärtendem Bleachingmaterial gefüllte Schiene wird zunächst am Gipsmodell appliziert. Am Gipsmodell kann eine sehr genaue Kontrolle der Menge und der Verteilung des Bleachingmaterials erfolgen. Nach dem Aushärten können überquellende Bereiche zurückgeschnitten werden. Das so bearbeitete Bleachingmaterial wird dem Patienten in der Bleichschiene im Mund appliziert. Auf diese Weise kann das Bleachingmaterial sehr gezielt und sicher an den gewünschten Stellen appliziert

werden. Damit wird eine effektive, gewebeschonende und patientenfreundliche Bleichung erreicht.

#### Vergleichsbeispiel 1:

- 5 [0112] 30 g eines handelsüblichen Dentalsuperhartgipses Fuji Rock der Fa. GC werden in einem Vakuumgipsmischer mit 6 ml 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung homogen gemischt. Der Gips hat eine ähnliche Konsistenz wie beim Anmischen mit 6 ml Wasser, härtet jedoch nicht aus. Nach einigen Stunden dampft vorhandenes Wasser langsam ab und es verbleibt eine feste jedoch sehr brüchige Masse, die nicht mit durch Wasser ausgehärtetem Gips vergleichbar ist.
- 10 [0113] Dieses Beispiel zeigt, dass es nicht selbstverständlich ist, dass das Wasser, bei durch Wasserzusatz härtbaren Substanzen, durch Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxidlösungen ersetzt werden kann. Vielmehr ist es überraschend, dass die Abbindereaktionen der erfindungsgemäßen Beispiele 1c, 2c, 3c und 4c durch teilweise Verwendung von Wasserstoffperoxid anstelle von Wasser nicht entscheidend beeinträchtigt werden.

#### Patentansprüche

20

25

30

35

40

45

55

- Dental-Bleachingmaterial, enthaltend mindestens eine Bleichsubstanz und mindestens ein Trägermaterial, das durch chemische Reaktion verfestigbar ist.
- 2. Bleachingmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Bleichsubstanz Wasserstoffperoxid, Carbamidperoxid, Phtalimidoperoxohexansäure, Alkalipercarbonat, Alkaliperborat, Alkaliperoxodisulfat, Peroxyessigsäure, Alkalihypochlorit, Anlagerungsverbindungen von Wasserstoffperoxid und/oder Peroxide organischer Säuren enthalten ist/sind.
- 3. Bleachingmaterial nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial Alginate, Alginsäuren, Acrylate, Methacrylate, Arylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidone, Methylvinylethermaleat, Aziridine, Vinylether, Epoxide, Polyole, Polyamine, Di-und Polyisocyanate, Cyanacrylate, Hydroxypolydialkylsiloxane, alkenylsubstituierte Polyether und Polysiloxane, SiH- und Si-Vinyl haltige Polyether, Polysulfide, Glasionomerfüllungsmaterialien, Glasionomerzement, Zinkphosphatzemente, Carboxylatzemente, Silicatzemente und/oder Silicophosphatzemente enthalten sind.
- 4. Bleachingmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich verstärkende und/oder nicht verstärkende Füllstoffe, Reaktionsinhibitoren, zwei-oder höherwertige Salze, Ca²+liefernde Substanzen, Calciumsulfat, Benetzungsmittel, Tenside, Emulgatoren, Alkohole, Wasser, Lösungsmittel, Puffersysteme, Duftstoffe, Geschmacksstoffe, Gelbildner, Substanzen zur Erhöhung der Viskosität (Verdicker und Pastenbildner), Glykole, Glycerin, Polyethylenglykole, Propylenglykole, Diethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyurethane, Fett-Alkoholethoxylate, Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus N-Vinylpyrroliden und Vinylacetat, Polyacrylsäure oder deren Alkali-oder Erdalkalisalze, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropylcellulose, Polysaccharide, Kieselsäure, Kieselgur, Diatomeenerde, Substanzen zur Lichthärtung, UV- und Photoinitiatoren, Vernetzungskatalysatoren, Farbstoffe, Farbpigmente und/oder Farbstoffsysteme, die durch pH-Wertoder Redoxpotentialänderung eine Farbänderung durchlaufen, enthalten sind.
- Bleachingmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzelchnet, dass es aus mindestens zwei Komponenten A und B besteht.
- 6. Bleachingmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A die mindestens eine Bleichsubstanz und die Komponente B das mindestens eine Trägermaterial enthält.
- Bleachingmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleachingmaterial und/oder die Komponenten als Gel, Flüssigkeit, Pulver oder Paste vorliegen.
  - 8. Bleachingmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten B und A als Gel und Gel, Flüssigkeit und Flüssigkeit, Pulver und Pulver, Paste und Paste, Gel und Flüssigkeit, Gel und Paste, Paste und Flüssigkeit, oder als Pulver und Paste vorliegen.
  - 9. Bleachingmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es nach Verfestigung des Trägermaterials in einem plastischen, einem nicht-elastischen festen oder einem elastischen festen

Zustand vorliegt.

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

- Verfahren zum Bleichen von vitalen oder nicht vitalen Z\u00e4hnen durch Applikation eines Bleachingmaterials nach mindestens einem der Anspr\u00fcche 1 bis 9, dadurch gekennzelchnet, dass
  - (a) bei Verwendung eines Mehrkomponentensystems die Komponenten des Bleachingmaterials gemischt werden,
  - (b) das Bleachingmaterial auf die Zähne, in Hohlräume der Zähne oder in das Pulpakavum appliziert wird und
  - (c) sich das Bleachingmaterial am Ort der Applikation verfestigt.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei nach Schritt (c) in einem Schritt (d) am Ort der Applikation eine Abformung der Zähne mit der Funktion einer Bleichschiene zusammen mit dem auf den Zähnen verfestigten Bleachingmaterial genommen wird.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei in einem Schritt
  - (e) die genommene Abformung der Zähne mit der Funktion einer Bleichschiene mindestens einmal zur Applikation von Bleachingmaterial verwendet wird.
- 13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleachingmaterial bei Schritt (b) mit einer Schiene appliziert wird.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzelchnet, dass über das verfestigte Bleachingmaterial eine Schicht eines Materials zur Versiegelung des Bleachingmaterials appliziert wird, wobei das Material kein Bleachingmaterial enthält und sich am Ort der Applikation verfestigt.

•



# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

der nach Regel 45 des Europäischen Patentübereinkommens für das weitere Verfahren als europäischer Recherchenbericht gilt

EP 01 11 2127

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	ents mit Angabe, sowelt erforderlich n Telle	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DATABASE WPI Week 199402 Derwent Publications AN 1994-012177 XP002179564 & JP 05 320033 A (KG * Zusammenfassung *		1-14	A61K7/20 A61K7/16
A	US 5 240 415 A (HAY) 31. August 1993 (199 * das ganze Dokumen	93-08-31)	1-14	
A	WO 99 27895 A (COLG) 10. Juni 1999 (1999) * das ganze Dokumen		1-14	
A	WO 82 01128 A (SUGAI 15. April 1982 (1982 * das ganze Dokumen	2-04-15)	1-14	
A	EP 0 516 872 A (DEMI 9. Dezember 1992 (19 * das ganze Dokumen		1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
		-/		
UNVC	LLSTÄNDIGE RECHEF	CHE		i
in einem der Techt Vollständ Unvollstä Nicht rect Grund für	erchenabtellung ist der Auffassung, da solchen Umfang nicht entsprücht bzw. en ihlt für diese Ansprüche nicht, bzw. nur ig recherchierte Patentansprüche: Indig recherchierte Patentansprüche: herchierte Patentansprüche: Indie Beschränkung der Recherche: he Ergänzungsblatt C	B ein oder mehrere Ansprüche, den Vorschintsprechen, daß sinnvolle Ermittlungen übe teilweise, möglich sind.	iffen des EPŬ ir den Stand	
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	DEN HAAG	9. Oktober 2001	Fis	cher, J.P.
X : von Y : von and A : ted O : nlo	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKL  a besonderer Bedeutung allein betrat  besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg hnologischer Hintergrund hischriftliche Offenbarung ischenliteratur	E : älteres Patentdo et nach dem Anme mit einer D : in der Anmeldu orie L : aus anderen Gri	okument, das jedo eldedatum veröffer ng angeführtes Do unden angeführte	ntilcht worden ist okument

EPO FORM 1503 03.82 (PO4C09)

18



# UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE ERGÄNZUNGSBLATT C

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 2127

Vollständig recherchierte Ansprüche: keinen

Unvollständig recherchierte Ansprüche: 1-14

Grund für die Beschränkung der Recherche:

Angesichts der großen Zahl wie auch des Wortlauts der geltenden Patentansprüche (Bleichsubstanz, Trägermaterial, chemische Reaktion), welche es damit erschweren wenn nicht gar unmöglich machen, den durch sie erstrebten Schutzumfang zu bestimmen, entspricht die vorliegende Patentanmeldung den Anforderungen des Artikels 84 EPÜ (vgl. auch Regel 29.5 EPÜ) in einem Maße nicht, daß eine sinnvolle Recherche undurchführbar ist. Daher wurde die Recherche au basis denen in der Beschreibung, in den Beispielen und in den Patentansprüchen erwähnten Bleichsubstanzen und Trägermaterialen, um in allgemeine Sinne der Patentanmeldung durchgeführt.



# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 2127

	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Telle	Betrifft Anspruch	
A,D	WO OO 28955 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 25. Mai 2000 (2000-05-25) * das ganze Dokument *	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CL.7)
	; :		
			·
	<b>.</b> 		

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11 2127

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamillen der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-10-2001

	Im Recherchenbe eführtes Patento		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) Patentfam		Datum der Veröffentlichung
JP	5320033	Α	03-12-1993	KEINE			
US	5240415	Α	31-08-1993	KEINE			
WO	9927895	Α	10-06-1999	AU WO	1617999 9927895		16-06-1999 10-06-1999
WO	8201128	A	15-04-1982	HU AT AU AU BR DK EP WO JP NO RO US	187313 381228 168581 554150 7647381 8108819 248482 0062052 8201128 57501481 821797 86589 4482535	B A B2 A A A A1 T A	28-12-1985 10-09-1986 15-02-1986 07-08-1986 11-05-1982 24-08-1982 02-06-1982 13-10-1982 15-04-1982 19-08-1982 28-05-1982 17-04-1985 13-11-1984
EP	516872	A	09-12-1992	US EP	5032178 0516872		16-07-1991 09-12-1992
WO	0028955	Α	25-05-2000	AU EP WO	3106499 1128801 0028955	Al	05-06-2000 05-09-2001 25-05-2000

EPO FORM PO461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82